

光散乱法によるポリビニルアルコールの分子量測定技術について

第三技術室

橋 谷 茂 雄

はじめに

鹸化度の高いポリビニルアルコール（PVA）は適当な溶媒が乏しいために、信頼性の高い分子量測定は容易ではない。近年1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（HFIP）はPVAの良溶媒であることを見だし、測定溶媒として利用を試みてきた。しかし、光散乱法によるPVAの測定データの再現性は必ずしも良いとはいえない。これは、PVAの溶解など最適条件が見いだせていないことによると考えられる。一方、ポリビニルアルコールは水溶性ポリマーとして知られており、本試料のPVAも熱水には溶解する。

本研修では、HFIPおよび水を溶媒として用い、溶解温度、濃度などの溶解時の条件、光学的精製としてのメンブランフィルターによる濾過の条件、および測定濃度、測定温度などの測定条件を調べることによって、両溶媒の得失を明らかにし、光散乱法によりPVA試料の分子量を求める方法を確立する。

試料および溶媒

PVAは、(株)クラレから提供を受けた鹸化度99.9mol%以上もの2種を使用した。HFIPはCentral Glass製を、水はイオン交換後蒸留したものを使用した。

試料の溶解

本試料のPVAは、HFIP、水のいずれにも常温では溶解しないので、それぞれの溶媒の沸点近傍の恒温槽中（HFIP：58℃、水：98℃）に次の方法で約40時間保ち溶解した。(1) アンプル（直径30mm、長さ150mm）中へ試料、溶媒を入れ、アンプル上部をガスバーナーにて熔封する。溶解途中に時々恒温槽からアンプルを取り出し、手で震盪、攪拌する。(2) 活栓付容器に試料、溶媒とともにマグネチックスターラー片を仕込み、恒温槽中で容器内を十分に攪拌し続ける。HFIPは(1)と(2)の両方を、水は(2)の方法のみで溶解した。

溶液の光学的精製（ろ過）

溶液の光学的精製はメンブランフィルターを用いた加圧ろ過によった。メンブランフィルターは、HFIPについては四弗化エチレン樹脂製ポアサイズ 0.22 μm （住友電工，FP-022）を、水についてはポリアミド樹脂製ポアサイズ 0.2 μm （ザルトリウス）を用いた。四弗化エチレン樹脂製フィルターは、水をろ過する場合、フィルターを例えばアセトンで予め濡らすなどの親水処理をおこなう必要があるが、ポリアミド樹脂はそのような操作は不要である。

ろ過操作は、メンブランフィルターを装着した濾過器の下に光散乱測定セルを置き、濾液を直接受ける。ろ過中に溶媒の蒸発、吸湿を軽減するために（HFIPの場合）セルをガラス鐘の中に置く。水の場合には低温でポリマーが析出するので、セルの下に保温トレー（電熱ヒーター）を、濾過器へは赤外線ランプを照射することにより加熱ろ過した。濾過器およびセルは、予め溶媒等によりろ過操作を繰り返し、清浄にする。清浄の程度は光散乱強度の角度分布の平坦性を調べ、不十分であれば清浄化を繰り返す。

光散乱測定

迅速角度走査型光散乱光度計（RALLS）を用いて、ろ過操作により試料溶液を仕込んだセルを光散乱光度計の恒温ジャケットにセットし測定した。測定温度はHFIPは30℃、水は60℃

とした。

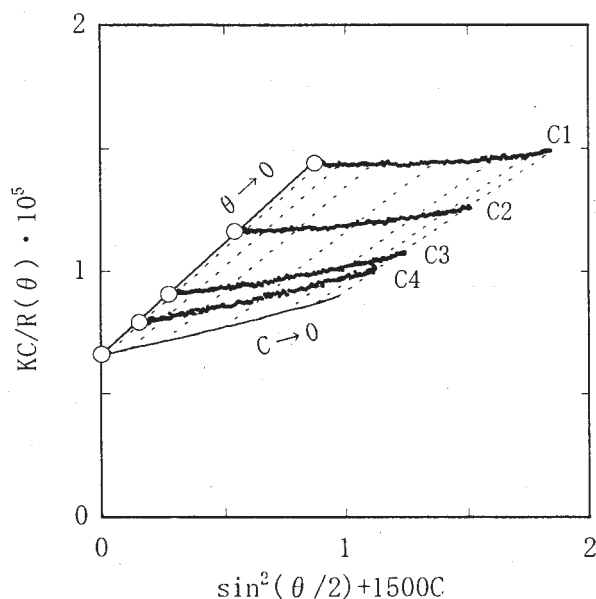


Fig. 1 PVA1/HFIP系のZimm Plot
 $C1=5.81 \times 10^{-4}\text{g/ml}$, $C2=3.60 \times 10^{-4}\text{g/ml}$,
 $C3=1.83 \times 10^{-4}\text{g/ml}$, $C4=1.03 \times 10^{-4}\text{g/ml}$

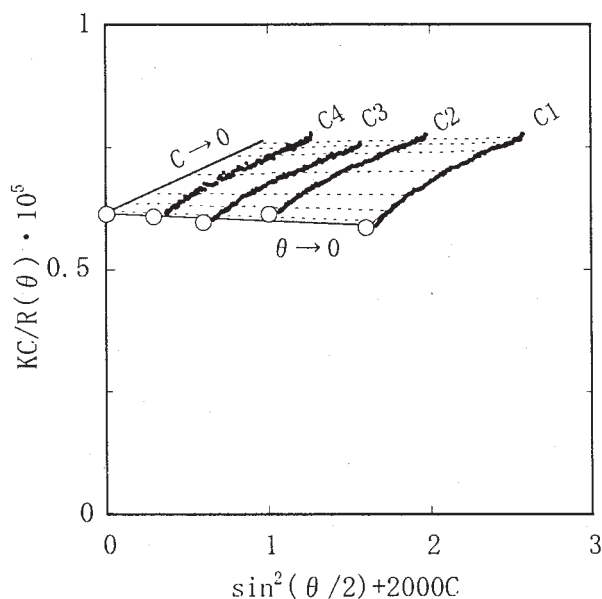


Fig. 2 PVA1/水系のZimm Plot
 $C1=8.01 \times 10^{-4}\text{g/ml}$, $C2=5.02 \times 10^{-4}\text{g/ml}$,
 $C3=2.99 \times 10^{-4}\text{g/ml}$, $C4=1.48 \times 10^{-4}\text{g/ml}$

測定結果

1例として、PVA1のHFIPおよび水について(2)の方法で溶解した測定結果をZimmプロットとしてFig. 1およびFig. 2に示す。PVA/HFIP、PVA/水系の dn/dc は、それぞれ0.227、0.160とかなり大きな値をもっているので十分低濃度領域で光散乱測定が可能であった。Fig. 1およびFig. 2によると、 $KC/R(\theta)_{\theta \rightarrow 0}$ のプロットはいずれの溶媒においてもほぼ直線で表せることがわかる。PVA1およびPVA2のZimmプロットから求めた重量平均分子量、 M_w をTable 1に示した。HFIPおよび水を溶媒として測定した M_w は、PVA1では7%、PVA2では6%の差で一致し、良好な結果であるといえる。これに対して、溶解方法(1)の結果は、 M_w は(2)と比べて11~35%大きく、また、 $KC/R(\theta)_{\theta \rightarrow 0}$ のプロットは直線では表せず、異常な濃度依存性をもっているがわかった。溶解方法(1)と(2)では溶解操作中の攪拌の程度が異なるだけであるので、(1)は、おそらくポリマーの一部がまだ分子分散していない(ほぐれていない)ことによると考えられる。溶解方法(2)によって、PVAは激しく攪拌すれば十分溶解することができ、光散乱測定可能であることがわかる。

Table1 HFIPおよび水溶媒中、光散乱測定より求めたPVAの M_w

	溶解方法(2)		溶解方法(1)	
	PVA1	PVA2	PVA1	PVA2
HFIP	1.52×10^5	2.61×10^5	(2.05×10^5)	(2.91×10^5)
水	1.63×10^5	2.47×10^5		

PVA/水系での測定の後、セルを恒温ジャケット(60℃)に約12時間保持するとポリマーの析出が観測されることより、本実験では析出しない間に手際よく測定したことになる。

まとめ

PVAは、通常のポリマーと比べて溶解時の攪拌を十分行う必要があることがわかった。HFIPは、PVAの光散乱測定には dn/dc が大きい、常温で測定可能であるなど、優れた溶媒であることを明らかにした。水は高温で測定すれば溶媒として利用可能であることもあらためて示した。